

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

51

Int. Cl.:

C 08 g, 22/18

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 39 b5, 22/18

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 139 640

Aktenzeichen: P 21 39 640.7

Anmeldetag: 7. August 1971

Offenlegungstag: 15. Februar 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Zu Haftklebeschichten ausreagierende Gemische

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt:

Bock, Eugen, 5090 Leverkusen; Dollhausen, Manfred, Dr.,
4019 Hitdorf; Müller-Albrecht, Horst, Dr., 5000 Köln

DT 2 139 640

FARBENFABRIKEN BAYER AG

LEVERKUSEN-Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen

Wr/Wk

6. AUG. 1971

Zu Haftklebeschichten ausreagierende Gemische

Diese Erfindung betrifft lösungsmittelfreie Polyurethan-Haftklebmassen.

Es ist bekannt, aus Polyisocyanaten und Polyolen lösungsmittelfreie Haftklebmassen - auch druckempfindliche Klebmassen genannt - herzustellen. So wird in der Belgischen Patentschrift 762 588 vorgeschlagen, zur kontinuierlichen Beschichtung flexibler Trägermaterialien ein Gemisch aus Toluylendiisocyanat, einem Polyalkylenpolyätherpolyol und einem tertiären Amin zu verwenden.

Nachteilig bei der Anwendung eines solchen Gemisches ist jedoch das zu seiner Verarbeitung geschlossene oder aber mit einer extrem leistungsfähigen Absaugung versehene aufwendige Apparaturen erforderlich sind, da ein Einatmen von Toluylendiisocyanat-Dämpfen schwerste Gesundheitsschäden verursachen kann. Wird anstelle von Toluylendiisocyanat das für die Herstellung lösungsmittelfreier Haftklebmassen auch brauchbare 4,4'-Diisocyanatdiphenylmethan verwendet, so muß dieses bei normaler Raumtemperatur feste Produkt vor dem Mischen mit den übrigen erforderlichen Komponenten in aufwendiger und zeitraubender Weise aufgeschmolzen werden, wobei sich nicht nur

Le A 13 912

ORIGINAL INSPECTED

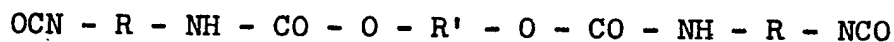
309807/1119

unerwünschte Nebenreaktionen, die zu einer Verschlechterung der Klebmassen Anlaß geben können, sondern auch durch entstehende Dämpfe Gesundheitsschäden ergeben können.

Es wurde nun gefunden, daß sich ausgehend von speziellen Diisocyanato-diurethanen, die bei 20° C und tieferen Temperaturen flüssig sind, Polyalkylenpolyätherpolyolen und geeigneten Katalysatoren Haftklebmassen mit hervorragenden Eigenschaften ohne die geschilderten Nachteile erzeugen lassen. Die Herstellung dieser Haftklebmassen kann durch einfaches Verrühren der Komponenten in einem offenen Gefäß mit einem Stab bei Raumtemperatur ohne jeden apparativen Aufwand erfolgen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Gemische, enthaltend

- 1) mindestens ein Polyalkylenpolyätherpolyol des Molekulargewichts 1000 - 10000,
- 2a) ein Diisocyanatodiurethan der allgemeinen Formel



in welcher

R für einen Rest steht, wie er durch Entfernung der Isocyanatgruppen aus einem aromatischen Diisocyanat erhalten wird und

R' für einen Rest steht, wie er durch Entfernung der Hydroxylgruppen aus einem Glykol bzw. Polyätherglykol des Molekulargewichts bis zu 400 erhalten wird

und gegebenenfalls

- 2b) ein aromatisches Diisocyanat der allgemeinen Formel



Le A 13 912

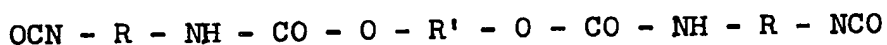
- 2 -

- 3) einen die OH/NCO-Reaktion beschleunigenden Katalysator sowie gegebenenfalls
- 4) weitere Hilfs- und Zusatzstoffe.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die Verwendung dieser Gemische zur Herstellung von Haftklebeschichten.

Die unter 1) genannten Polyalkylenpolyätherpolyole weisen ein Molekulargewicht von 1000 - 10000, vorzugsweise von 2000 bis 6000 auf. Diese Polyätherpolyole sind nach bekannten Verfahren durch Reaktion von Alkylenoxiden mit geeigneten Startermolekülen zugänglich. Geeignete Startermoleküle sind insbesondere Wasser oder niedermolekulare, mindestens zweiwertige Alkohole wie Äthylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol, usw. Geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid usw. Besonders bevorzugt einzusetzende Polyalkylenpolyätherpolyole sind Polypropylenpolyätherpolyole und insbesondere solche der in der belgischen Patentschrift 762 588 beschriebenen Art mit 5 bis 25 Molprozent (bezogen auf die Gesamtmenge an Alkylenoxid) an endständigen Äthylenoxid-Einheiten.

Bei den unter 2a) genannten Diisocyanatodiurethanen handelt es sich um Verbindungen der allgemeinen Formel



in welcher

R und R' die obengenannte Bedeutung haben.

Derartige Diisocyanatodiurethane sind in bekannter Weise durch Reaktion von mindestens 2 Mol eines aromatischen Diisocyanats mit einem Mol eines niedermolekularen Glykols zugänglich. Vorzugsweise wird bei der Herstellung der Diiso-

cyanatodiurethane so verfahren, daß ein Mol des betreffenden Glykols zu 2 bis 10 Mol, vorzugsweise 4 bis 6 Mol eines aromatischen Diisocyanats allmählich zugegeben wird. Bei Verwendung von mehr als 2 Mol an aromatischem Diisocyanat pro Mol an Glykol entsteht dabei automatisch ein Gemisch aus dem Diisocyanatodiurethan und dem betreffenden überschüssigen aromatischen Diisocyanat.

Zur Herstellung der Diisocyanatodiurethane geeignete Glykole sind insbesondere solche des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 400. Beispiele hierfür sind: Äthylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, 2,3-Butandiol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Pentaäthylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, Pentapropylenglykol, Dibutylenglykol, Tributylenglykol, usw. Bevorzugt werden die entsprechenden Polypropylenglykole, insbesondere Tripropylenglykol eingesetzt.

Zur Herstellung der Diisocyanatodiurethane besonders geeignetes Diisocyanat ist 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan sowie dessen Isomere.

Durch eine besonders günstige Verarbeitbarkeit zeichnet sich das Reaktionsprodukt von 4 bis 6 Mol Diisocyanatodiphenylmethan mit einem Mol Polypropylenglykol, insbesondere Tripropylenglykol. Das Reaktionsprodukt besteht dann aus einem Gemisch aus einem Mol Diisocyanatodiurethan und 2 bis 4 Mol überschüssigem 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan.

Die aus einem oder mehreren Polyäthern der unter 1) genannten Art bestehende Polyätherkomponente wird zur Herstellung der erfindungsgemäßen Gemische mit einer solchen Menge der Diisocyanat-Komponente ($2a + 2b$) gemischt, daß sich ein NCO/OH-Verhältnis von 0,5 bis 1,5, vorzugsweise 0,7 - 1,3 ergibt.

Für die erfindungsgemäßen Gemische geeignete Katalysatoren sind beliebige die NCO/OH-Reaktion beschleunigende Verbindungen, insbesondere tertiäre Amine wie z. B. 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan oder organische Metallverbindungen, insbesondere Zinnverbindungen, wie z. B. Dibutylzinndilaurat. Die Katalysatoren werden in Mengen von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten 1), 2a) und 2b) zugesetzt.

Unmittelbar nach dem Mischen und einige Zeit danach besitzt die Haftklebmasse eine verhältnismäßig niedrige Viskosität und läßt sich mit einem einfachen Gerät, z. B. einem Pinsel oder einem Rakel, ohne Schwierigkeit auf die zu klebenden Materialien, z. B. Papier, Textilien, Kunststoff, Gummi, Metall oder keramische Werkstoffe, aufbringen. Danach verfestigt sie sich und erreicht ihre maximale Klebkraft.

Zur Modifizierung können natürliche oder synthetische Harze, Alterungsschutzmittel, Pigmente und Füllstoffe zugesetzt werden.

Beispiel 1:

68,80 Gewichtsteile 1,2-Propandiol-gestartetes Polypropylenätherdiol mit 10,2 Mol-% endständigen Äthylenoxideinheiten der Hydroxylzahl 28,0, 31,20 Gewichtsteile Trimethylolpropan-gestartetes Polypropylenäthertriol mit 9,2 Mol-% endständigen Äthylenoxideinheiten der Hydroxylzahl 39,0, 12,75 Gewichtsteile Diisocyanatodiurethan, hergestellt durch Reaktion von 5 Mol-Teilen 4,4'-Diisocyanatdiphenylmethan mit 1 Mol-Teil Tripropylenglykol und 0,50 Gewichtsteile 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan wurden miteinander verrührt und auf eine 50 μ starke Hostaphan-Folie aufgebracht. Mit einem Rakel wurde eine gleichmäßige Schicht von 100 μ erzeugt.

Die beschichtete Hostaphan-Folie wurde zur Bestimmung der Trennfestigkeit in Anlehnung an DIN 40 633 Blatt 1 in 15 mm breite Streifen geschnitten. Diese Streifen wurden nach einer Lagerung von 24 Stunden bei 20° C auf 200 x 50 x 2 mm große, mit Schmirgelpapier der Körnung 280 gerauhte Platten aus nichtrostendem Stahl (X 12 Cr Ni 188, Werkstoff-Nr. 14300 nach DIN 17 440) unter Druck einer Stahlrolle von 2 kg/cm Streifenbreite aufgebracht, und die um 180° zurückgebogenen Streifenenden mit einer Geschwindigkeit von 300 mm pro Minute abgezogen.

Die Trennfestigkeit betrug 980 p/cm.

Beispiel 2:

68,80 Gewichtsteile 1,2-Propandiol-gestartetes Polypropylenätherdiol mit 10,2 Mol-% endständigen Äthylenoxideinheiten der Hydroxylzahl 28,0, 31,20 Gewichtsteile Trimethylolpropan-gestartetes Polypropylenäthertriol mit 9,2 Mol-% endständigen

Äthylenoxideinheiten der Hydroxylzahl 39,0, 12,75 Gewichtsteile Diisocyanatodiurethan, hergestellt durch Reaktion von 5 Mol-Teilen 4,4'-Diisocyanatdiphenylmethan mit 1 Mol-Teil Tripropylenglykol und 2,00 Gewichtsteile Dibutylzinn-dilaurat wurden miteinander verrührt und wie im Beispiel 1 auf die Hostaphan-Folie gebracht und geprüft.

Die Trennfestigkeit betrug 860 p/cm.

Beispiel 3:

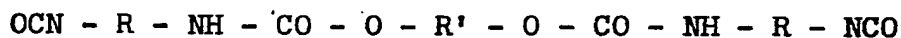
100,00 Gewichtsteile Trimethylolpropan-gestartetes Polypropylen-äthertriol mit 9,2 Mol-% endständigen Äthylenoxideinheiten der Hydroxylzahl 39,0, 7,98 Gewichtsteile Diisocyanatodiurethan, hergestellt durch Reaktion von 5 Mol-Teilen 4,4'-Diisocyanatdiphenylmethan mit 1 Mol-Teil Tripropylenglykol und 0,50 Gewichtsteilen 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan wurden miteinander verrührt und wie im Beispiel 1 auf die Hostaphan-Folie gebracht und geprüft.

Die Trennfestigkeit betrug 480 p/cm.

Patentansprüche:

1.) Gemisch, enthaltend

- 1) mindestens ein Polyalkylenpolyätherpolyol des Molekulargewichts 1000 - 10000,
- 2a) ein Diisocyanatodiurethan der allgemeinen Formel



in welcher

- R für einen Rest steht, wie er durch Entfernung der Isocyanatgruppen aus einem aromatischen Diisocyanat erhalten wird und
- R' für einen Rest steht, wie er durch Entfernung der Hydroxylgruppen aus einem Glykol bzw. Polyätherglykol des Molekulargewichts bis zu 400 erhalten wird

und gegebenenfalls

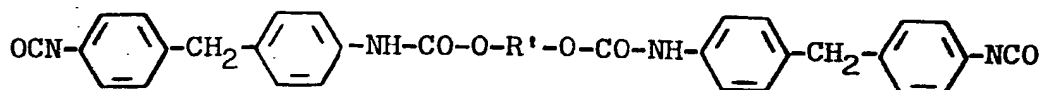
- 2b) ein aromatisches Diisocyanat der allgemeinen Formel



- 3) einen die OH/NCO-Reaktion beschleunigenden Katalysator sowie gegebenenfalls
- 4) weitere Hilfs- und Zusatzstoffe.

2.) Gemisch gemäß Anspruch 1 enthaltend

- 1) mindestens ein Polyalkylenpolyätherpolyol des Molekulargewichts 2000 - 5000 ,
- 2a) ein Diisocyanatodiurethan der allgemeinen Formel



in welcher

R' für den Rest steht, wie er durch Entfernung der Hydroxylgruppen aus einem Polypropylenglykol des Molekulargewichts bis zu 400 erhalten wird,

2b) 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, wobei das Molverhältnis der Komponenten 2a) : 2b) bei 1 : 2 bis 1 : 4 liegt und wobei die Menge der Komponenten 2a) + 2b) so bemessen ist, daß pro OH-Gruppe des Polyäthers 1) 0,7 - 1,3 NCO-Gruppen vorliegen,

3) 0,1 - 2 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten 1) + 2a) + 2b) eines die OH/NCO-Reaktion beschleunigenden Katalysators sowie gegebenenfalls

4) weitere Hilfs- und Zusatzstoffe.

3.) Verwendung des Gemischs gemäß Anspruch 1 und 2 zur Herstellung von Haftklebeschichten.